

Die Kristall- und magnetische Struktur von BaCrF₅

Crystal and Magnetic Structure of BaCrF₅

H. Holler, W. Kurtz, D. Babel*

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und Chemische Bindung) und
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

und

W. Knop

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin

Z. Naturforsch. 37b, 54–60 (1982); eingegangen am 21. August 1981

Pentafluorochromate(III), Crystal Structure, Magnetic Structure, Magnetic Susceptibility

A single crystal X-ray structure analysis of orthorhombic BaCrF₅ ($a = 1393.8(1)$, $b = 571.1(1)$, $c = 494.7(1)$ pm), which crystallizes in the structure type of BaGaF₅, space group P2₁2₁2₁, yielded Cr–F distances in the range of 187.3 to 194.9 pm, average 190.2 pm. Using powder neutron diffraction data taken at 2.2 K a G-type antiferromagnetic structure with spin alignment along the c direction of the lattice was worked out. Single crystal susceptibility data were consistent with this model and in addition showed a small net moment, probably due to spin canting, to be present below the Néel temperature of $T_N = 3.4$ K. The orientation of this moment along the b axis is in accordance with the space group symmetry as well, chemical and magnetic cell being the same. From powder susceptibility data an exchange energy of -3.74 K ($g = 2.02$) was obtained by fitting Fisher's model. The low bridging angle of Cr–F–Cr = 137.4° within the *cis* corner-sharing chain of octahedra is made responsible for the weak antiferromagnetism in BaCrF₅, which is compared to that of other chromium(III) fluorides.

Einleitung

In Untersuchungen über Struktur und Magnetismus von Übergangsmetallfluoriden haben wir uns wiederholt mit Chrom(III)verbindungen beschäftigt [1–4]. Im Zusammenhang mit der Dreierkettenstruktur der Verbindungen KCrF₄ [5] und CsCrF₄ [2] interessierten wir uns für weitere eindimensionale Systeme, wie sie in Form einfacher Stränge über Ecken verknüpfter Oktaeder für die Zusammensetzung CrF₅²⁻ zu erwarten und in *cis*- und *trans*-Varianten von Rb₂CrF₅ [6] bzw. CaCrF₅ [7] bekannt sind. Ein neueres Beispiel mit *cis*-Verknüpfung der Oktaeder ist die Bariumverbindung BaCrF₅, die nach Domesle und Hoppe [8] in der von ihnen neu aufgefundenen BaGaF₅-Kettenstruktur [8] kristallisiert. Bemerkenswert in dieser Struktur ist die starke Winkelung der Fluorbrücken M–F–M von etwa 140°, die bei einer Übergangsmetallverbindung eine Schwächung magnetischer Superaustauschwechselwirkungen mit sich bringen sollte. Dies veranlaßte uns zu magnetischen Suszeptibilitäts- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an BaCrF₅, über

die wir im folgenden berichten. Da die röntgenographischen Einkristalldaten, die Domesle und Hoppe auch für BaCrF₅ gesammelt hatten, bei der Auswertung verloren gegangen waren [9], haben wir zur Festlegung der Strukturparameter, die wir für unsere neutronographischen Pulveruntersuchungen benötigten, auch die Kristallstruktur von BaCrF₅ neu bestimmt und die Ergebnisse in diesen Bericht aufgenommen.

Experimentelles

Präparation. Phasenreine mikrokristalline Pulverproben von BaCrF₅ erhielten wir durch Sintern äquimolarer Mengen BaF₂ und CrF₃ in elektrisch verschweißten Platinampullen (65 h, 750 °C). Durch Temperaturerhöhung auf 1150 °C und langsames Abkühlen der Schmelze ließen sich millimetergroße Einkristalle gewinnen, an denen die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität gemessen werden konnte. Wenn dem Ausgangsgemisch zur Schmelzpunktterniedrigung CrF₂ zugesetzt wurde (BaF₂:CrF₃:CrF₂ = 1:1:1), bildeten sich schon bei tiefen Temperaturen (850 °C) Einkristalle, die für die röntgenographische Untersuchung geeignet waren und sich durch die Strukturbestimmung als stöchiometrisch zusammengesetzt erwiesen.

Die Reaktionsgemische wurden vor dem Tempern einige Stunden im Hochvakuum ausgeheizt. Ausgangsverbindungen waren BaF₂ (Merck, ultrarein)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Babel.
0340-5087/82/0100-54/\$ 01.00/0

und CrF₃, das durch Hydrofluorierung von wasserfreiem CrCl₃ (Riedel de Haën) dargestellt wurde (5 h HF, 500 °C. F: ber. 52,29, gef. 51,8%). CrF₂ wurde aus Chrompulver durch Umsetzung mit SnF₂ bei 1100 °C im Glaskohlenstoffiegel gewonnen [10]. Die erhaltenen Kristalle von BaCrF₅ waren plättchenförmig, wie das Pulver von grasgrüner Farbe und wenig feuchtigkeitsempfindlich.

Röntgenographische Untersuchung. Die aus Röntgen-Pulverdiffraktometeraufnahmen (CuK_α) unter Verwendung von Silicium als innerem Standard ermittelten und verfeinerten [11] orthorhombischen Gitterkonstanten sind in Tab. I den Werten von Domesle und Hoppe [8] gegenübergestellt. Tab. I

Tab. I. Kristalldaten und Aufnahmebedingungen für den untersuchten BaCrF₅-Einkristall.

	<i>a</i> (pm)	<i>b</i> (pm)	<i>c</i> (pm)	<i>V</i> · 10 ²⁴ (cm ³)
Gitterkonst. [8]	1393,2	570,7	494,5	393,18
diese Arbeit	1393,8(1)	571,1(1)	494,7(1)	393,78
Dichte (g/cm ³)	4,82 (gemessen), 4,796 (berechnet mit <i>Z</i> = 4)			
systematische Auslöschen	<i>h</i> 00: <i>h</i> ≠ 2 <i>n</i> , 0 <i>k</i> 0: <i>k</i> ≠ 2 <i>n</i> , 00 <i>l</i> : <i>l</i> ≠ 2 <i>n</i>			
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (BaGaF ₅ -Typ) [8]			
Meßbereich, -modus	2° ≤ <i>θ</i> ≤ 32° (MoK _α), <i>ω</i> /2θ			
Reflexe	1555 (insgesamt) 1287 (symmetrieeunabhängig und <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)) 1282 (nach Ausschluß von 5 extinktionsgeschädigten Reflexen für die Rechnung verwendet)			
Gewichtung	w = <i>k</i> / <i>σ</i> (F ₀). (<i>k</i> zur Verfeinerung freigegeben)			
<i>Rg</i>	$\sqrt{\frac{\sum w^2(F_0 - F_c)^2}{\sum w^2 F_0^2}} = 0,0601$ (0,0618 für Enantiomeres)			
<i>R</i>	$\frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 } = 0,0482$ (0,0513 für Enantiomeres)			

enthält außerdem weitere Kristalldaten und die Aufnahme- und Auswertungsbedingungen für die auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius) mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung gemessenen Einkristallreflexe. Die erforderlichen Rechnungen wurden auf dem Telefunkenrechner TR 440 des Rechenzentrums der Universität Marburg durchgeführt. Zur Datenreduktion wurde das Programm STRUX [12], zur Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate das System SHELX-76 [13] benutzt. Als Atomformfaktoren dienten die Werte

für die Ionen [14]. Anomale Dispersion [15] wurde berücksichtigt; auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen der Kleinheit des Kristalls verzichtet.

Neutronenbeugungsmessung. Neutronenpulverdiffraktogramme wurden am Multidetektorgerät des BER-II-Reaktors am Hahn-Meitner-Institut Berlin aufgenommen. Die verwendete Wellenlänge betrug 239 pm. Vom gleichzeitig registrierten Meßbereich ($42\theta = 80^\circ$) konnte nur die erste Hälfte ($6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) ausgewertet werden, weil bei höheren Beugungswinkel eine Vielzahl störender Untergrundlinien des Kryostaten auftraten. Im Temperaturbereich 60–4,2 K wurde keine signifikante Änderung im Beugungsbild der BaCrF₅-Probe beobachtet. Diese trat erst bei weiterer Abkühlung ein. Daraufhin wurde eine Messung bei 2,2 K durchgeführt und eine andere bei 4,2 K, die als Untergrundmessung im paramagnetischen Bereich diente. Für die Modellrechnungen zur Deutung des Differenz-Diagramms wurden die magnetischen Formfaktoren von Watson und Freeman [16] benutzt.

Suszeptibilitätsmessung. Die magnetische Suszeptibilität an Pulvern und einem später gezüchteten Einkristall (28,5 mg) von BaCrF₅ wurde mit einem Fonermagnetometer PAR 159 gemessen: Das Pulver bei einer Feldstärke von 30 kOe und Temperaturen von 4,2–250 K, der Einkristall im Feldstärkebereich von 0–40 kOe bei T ≈ 2,1 K. Hierbei wurden die Daten für drei Kristallorientierungen, in denen jeweils eine Hauptachse parallel zur Feldrichtung war, aufgenommen. Für eine dieser Orientierungen, $\vec{H} \parallel \vec{b}$, wurde bei 200 Oe die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments im Bereich von 2–4 K registriert, um den Ordnungspunkt zu ermitteln.

Röntgenstrukturbestimmung

In der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ des BaGaF₅-Typs steht nur eine allgemeine 4-zähligre Lage zur Unterbringung aller Atome zur Verfügung. In Tab. II sind die Ortskoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren aufgeführt, die sich für die Atome von BaCrF₅ bei der Verfeinerung ergaben. Das Resultat bestätigt die Isotypie mit BaGaF₅ [8].

Da die Struktur azentrisch ist, haben wir durch Inversion aller Atomkoordinaten auch das Enantiomer erzeugt und unter analogen Bedingungen verfeinert. Die in Tab. I angegebenen *R*-Faktoren für Bild und Spiegelbild unterscheiden sich zwar nur wenig, aber nach dem durchgeführten Hamilton-Test [17] signifikant. Danach trifft die den Angaben in Tab. II entsprechende Wahl der Konfiguration mit über 99% Wahrscheinlichkeit gegenüber der spiegelbildlichen zu.

Tab. II. Atomparameter für BaCrF₅. Alle Atome befinden sich in der Punktlage 4a der Raumgruppe P2₁2₁2₁. Für die Chromatome sind die vier äquivalenten Lagen explizit angegeben (a, b, c, d). Die anisotropen Temperaturfaktoren beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$ mit U_{ij} in 10⁻²⁰ m².

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba	0,0923(1)	0,0899(1)	0,0178(1)	0,0103(3)	0,0031(2)	0,0105(3)	0,0003(3)	0,0001(3)	-0,0003(3)
F 1	0,2667(7)	0,1439(15)	0,7809(19)	0,0164(44)	0,0046(36)	0,0201(41)	-0,0039(30)	0,0019(35)	-0,0032(32)
F 2	0,4211(7)	0,1854(15)	0,0871(17)	0,0117(44)	0,0104(35)	0,0193(38)	0,0094(29)	-0,0012(32)	0,0050(32)
F 3	0,0918(7)	0,3481(13)	0,5564(16)	0,0138(35)	0,0074(29)	0,0179(37)	0,0063(26)	0,0008(38)	-0,0033(30)
F 4	0,0807(6)	0,5990(18)	0,1290(15)	0,0182(41)	0,0134(35)	0,0148(31)	0,0019(35)	-0,0050(30)	-0,0031(44)
F 5	0,2479(6)	0,3873(16)	0,2326(17)	0,0127(38)	0,0043(36)	0,0166(36)	-0,0021(32)	0,0050(28)	0,0014(34)
a Cr	0,1650(1)	0,6026(4)	0,4247(4)	0,0088(8)	0,0013(7)	0,0078(7)	0,0002(7)	0,0005(6)	0,0000(8)
b Cr	0,3350	0,3974	0,9247						
c Cr	0,6650	0,8974	0,5753						
d Cr	0,8350	0,1026	0,0753						

In Tab. III sind die interatomaren Abstände und Winkel für BaCrF₅ angegeben. Auf eine Wiedergabe der Strukturfaktorenliste wird verzichtet; sie kann jedoch bei den Autoren angefordert werden.

Abb. 1 gibt eine Darstellung der Struktur von BaCrF₅, die die durch *cis*-Eckenverknüpfung der Oktaeder längs der *c*-Richtung des Kristalls gebildeten Ketten erkennen lässt. Zwischen den Ketten

Tab. III. Interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in der Struktur von BaCrF₅, sowie Vergleichsdaten von BaGaF₅ [8], CaCrF₅ [7] und Rb₂CrF₅ [6].

Winkel am Cr			
Cr-F 1 term.	187,3(9)	F 3-F 4	255,9(12) 85,55(39)
Cr-F 4 term.	187,6(9)	F 4-F 2	257,9(12) 86,58(39)
Cr-F 2 term.	188,5(9)	F 1-F 2	264,2(13) 89,37(40)
Cr-F 3 term.	189,2(9)	F 5-F 1	264,5(13) 87,56(40)
Cr-F 5 verbr.	193,7(9)	F 4-F 5	267,5(12) 89,09(38)
Cr-F 5 verbr.	194,9(9)	F 3-F 2	267,5(11) 90,19(38)
		F 4-F 1	269,2(13) 91,76(42)
		F 5-F 1	269,6(13) 90,07(39)
		F 3-F 5	271,1(12) 90,17(38)
F 2-Cr-F 5	175,63(38)	F 5-F 2	277,0(13) 92,55(38)
F 1-Cr-F 3	177,29(41)	F 5-F 5	278,9(12) 91,76(36)
F 4-Cr-F 5	178,91(43)	F 3-F 5	283,5(12) 95,14(38)
Mittel:	268,9		
Ba-F 1	270,9(10)	271,6(10)	
Ba-F 2	265,5 (9)	275,9(10)	323,1(9)
Ba-F 3	271,7 (8)	293,7 (9)	304,5(8)
Ba-F 4	286,2(10)	296,4(10)	297,8(8)
Ba-F 5	295,3 (9)		
Mittel:	287,7		
BaCrF ₅	BaGaF ₅ [8]	CaCrF ₅ [7]	Rb ₂ CrF ₅ [6]
M ^{III} -F	190,2	188,3	190,2
(Mittelwerte)			190,8
F-M ^{III} -F	137,44(50)	140,82	152,17(56)
			180,00(13)

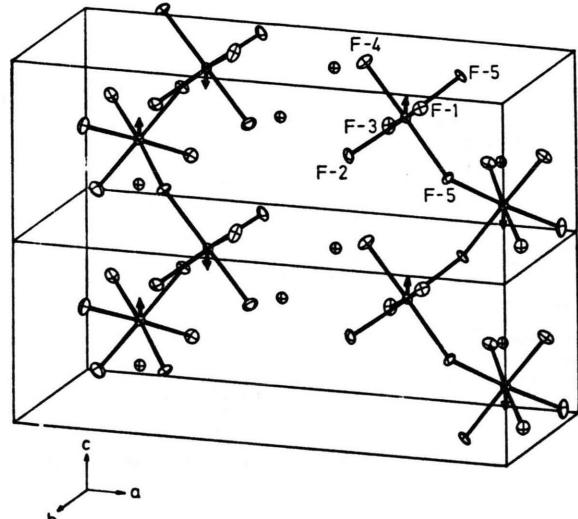


Abb. 1. Die Kettenstruktur von BaCrF₅. Gezeigt sind zwei Elementarzellen, die für kristallographische und magnetische Struktur gleich groß sind. Der Ordnungspunkt für die eingezeichnete antiferromagnetische Spinorientierung längs [001] liegt bei T_N = 3,4 K.

befinden sich die Bariumionen in Zwölferkoordination.

Magnetische Struktur

Neutronenbeugungsresultate

Durch Differenzbildung zwischen den bei 4,2 und 2,2 K aufgenommenen Neutronenbeugungsdiagrammen waren die folgenden fünf magnetischen Bragg-Reflexe zu erkennen, die Beiträge zu Kernreflexen sind und entsprechend mit der einfachen chemischen Zelle indiziert werden konnten: 200, 110, 111, 310 und 400. Außerdem wurde der Reflex 010 beobach-

tet, der zwar auch dieser einfachen Zelle entspricht, aber nicht den Auslöschungsregeln gehorcht (vgl. Tab. I). Damit scheidet aus, daß die vier Chromatome in der Elementarzelle, die in Tab. II mit a, b, c, d bezeichnet sind, eine ferromagnetische Spinstruktur besitzen (F-Typ).

Unter der Annahme kollinearer Spinordnung berechneten wir die Strukturfaktoren für weitere Spinnuster vom Typ G (+—+—), A (+—+—) und C (++——), wobei der vektorielle Charakter des magnetischen Strukturfaktors zunächst nicht berücksichtigt und nur die skalaren Streulängen eingesetzt wurden. Wie in Tab. IV aufgeführt, resul-

Tab. IV. Spinnuster für BaCrF₅ und ihre Vereinbarkeit mit den bei 2,2 K beobachteten magnetischen Reflexen.

Modellbezeichnung in der Symmetrieanalyse nach Bertraut [20]	Spinnuster der Cr-Atome in der Reihenfolge a, b, c, d (s. Tab. II)	Beobachtete Reflexe (h k l), die nicht mit dem Modell vereinbar sind
F	++ + +	(0 1 0)
G	+ — + —	
A	+ — — +	(2 0 0), (0 1 0), (4 0 0)
C	+ + — —	(2 0 0), (4 0 0)

tierten für die Modelle A und C Auslösungen, die nicht mit der Beobachtung einiger Reflexe vereinbar waren, während sich für das Modell G kein Widerspruch ergab.

In dem danach allein verbleibenden Modell G berechnet sich aber für den Reflex 001 eine hohe Intensität, die nicht mit dem Experiment übereinstimmt, das für diesen Reflex auch magnetisch keinen Beitrag zeigt. Dies läßt den Schluß zu, daß die Spins längs [001] polarisiert sind, da nur solche Spinkomponenten zur magnetischen Streuung beitragen, die zur reflektierenden Netzebene parallel sind [18]. Auch die Tatsache, daß außer dem Reflex 111 alle beobachteten magnetischen Reflexe vom Typ $h k 0$ sind, stützt diese Annahme für die Spinrichtung. Der Vergleich der nunmehr unter Berücksichtigung der Vektoreigenschaften der magnetischen Strukturfaktoren berechneten Intensitäten mit den beobachteten Werten in Tab. V bestätigt diese Spinorientierung $\parallel \vec{c}$ innerhalb eines Spinnusters vom G-Typ befriedigend.

Tab. V. Vergleich zwischen den beobachteten relativen Intensitäten der magnetischen Reflexe (I_0) und den für ein Spinnuster G mit Spins $\parallel \vec{c}$ berechneten Werten (I_c).

(h k l)	I_0	I_c
(2 0 0)	182	185
(0 1 0)	73	57
(1 1 0)	45	43
(1 1 1)	86	108
(3 1 0)		
(4 0 0)	40	33

Einkristall-Suszeptibilitäten

In Abb. 2 sind die Magnetisierungskurven eines BaCrF₅-Einkristalls für $\vec{H} \parallel \vec{a}$, \vec{b} und \vec{c} bei 2,1 K gezeigt. Die Auswertung erlaubt eine Verfeinerung des

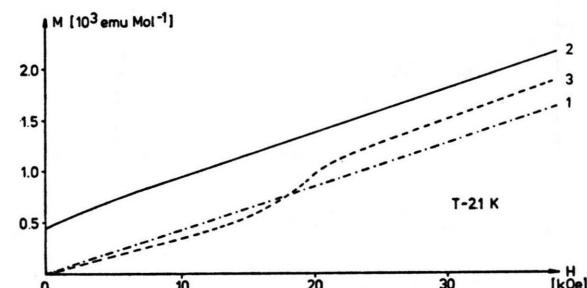


Abb. 2. Magnetisierungskurven $M = f(H)$ eines BaCrF₅-Einkristalls bei 2,1 K in den drei Orientierungen 1: $\vec{H} \parallel \vec{a}$, 2: $\vec{H} \parallel \vec{b}$, 3: $\vec{H} \parallel \vec{c}$.

bisher gewonnenen Bildes. Die Beobachtung eines Spinflops für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ (bei einer Flop-Feldstärke von $H_f = 19,5 \pm 0,8$ kOe) bestätigt \vec{c} als leichte Richtung für die Spins. Eine längs \vec{b} auftretende geringe Spontanmagnetisierung schreiben wir einer leichten Spinverkantung um einen Winkel von etwa 1,5° zu. Die in Abb. 3 wiedergegebene Temperaturabhängigkeit dieses schwachen Moments erlaubt eine bequeme Bestimmung der Ordnungstemperatur: $T_N = 3,4$ K. Unterhalb T_N sind die Suszeptibilitäten längs \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} in geflopptem Zustand $\parallel \vec{c}$ nahezu gleich, wie auch aus der annähernd gleichen Steigung der Geraden von Abb. 2 im oberen Feldstärkebereich hervorgeht. Aus dem zugehörigen Suszeptibilitätswert $\chi_{\perp} \approx 0,042$ emu mol⁻¹ und der erwähnten Flop-Feldstärke ergibt sich ein Austauschfeld von $H_e \approx 200$ kOe und ein Anisotropiefeld von $H_a \approx 1$ kOe,

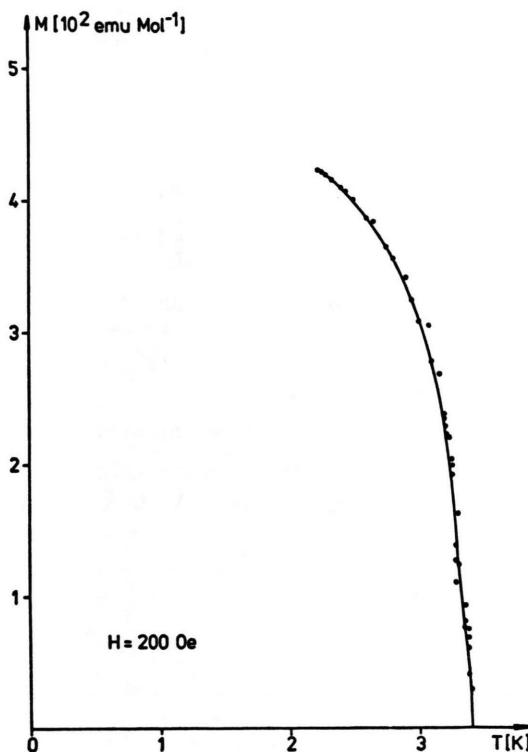


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der längs [010] auftretenden Spontanmagnetisierung zur Ermittlung von $T_N = 3,4$ K. Gemessen am BaCrF₅-Einkristall bei $\vec{H} \parallel \vec{b}$ mit $H = 200$ Oe.

wenn man folgende Beziehungen [19] zugrundelegt: $2 H_e - H_a = M_s / \chi_{\perp}$ und $H_a \sim H_f^2 / (2 H_e)$, wobei M_s das bei höchsten Feldstärken theoretisch erreichbare Sättigungsmoment darstellt ($M_s = 3 \times 5584$ emu mol⁻¹).

Symmetrieanalyse

Da für BaCrF₅ magnetische und chemische Elementarzelle gleich groß sind, lässt sich hier Bertauts Theorie der magnetischen Symmetrie anwenden [20]. Dazu ist in Tab. VIa angegeben, wie die Anwendung der Raumgruppensymmetrie P₂12₁2₁, also der Symmetrieeoperation 2₁ längs \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} , das Vorzeichen der x -, y - und z -Komponenten eines Basisvektors beeinflusst, der zu den irreduziblen Darstellungen der diskutierten Spinmuster-Typen gehört. Die tatsächliche, nun nicht mehr notwendig kollinare Spinstruktur darf nur solche Komponenten der Basisvektoren F, A, C oder G enthalten, die sich unter den Raumgruppenoperationen in derselben

Tab. VI. Symmetrieanalyse nach Bertaut [20].

a) Verhalten der x -, y -, z -Komponenten der Basisvektoren F, A, C und G nach Anwendung der Symmetrieeoperation 2₁

	2 ₁ (x)	2 ₁ (y)	2 ₁ (z)
F _x	+	—	—
F _y	—	+	—
F _z	—	—	+
A _x	—	—	+
A _y	+	+	+
A _z	+	—	—
C _x	—	+	—
C _y	+	—	—
C _z	+	+	+
G _x	+	+	+
G _y	—	—	+
G _z	—	+	—

b) Komponenten, die sich gleichartig transformieren

- Γ_1 (+ + +): G_x, A_y, C_z
- Γ_2 (+ — —): F_x, C_y, A_z
- Γ_3 (— + —): C_x, F_y, G_z
- Γ_4 (— — +): A_x, G_y, F_z

Weise transformieren. Diese Eigenschaft lässt sich aus Tab. VIa ablesen. In Tab. VIb sind zusammengehörige Komponenten zu den Darstellungen Γ_1 bis Γ_4 zusammengefaßt.

Aus der Neutronenpulvermessung ergibt sich die Spinstruktur mit der Komponente G_z, welche zur Darstellung Γ_3 gehört. Zu dieser Darstellung gehören auch eine C-artige Komponente längs \vec{a} , sowie eine ferromagnetische F längs \vec{b} . Die in der magnetometrischen Messung beobachtete ferromagnetische Komponente fügt sich damit in die Symmetrie der vorgeschlagenen magnetischen Struktur ohne Widerspruch ein.

Pulver-Suszeptibilität

In Abb. 4 ist der Temperaturverlauf der am Kristallpulver gemessenen reziproken Molsuszeptibilität von BaCrF₅ wiedergegeben. Im Temperaturbereich von etwa 60 bis 250 K entspricht der Kurvenverlauf einer Curie-Weiss-Geraden $\mu_{cw} = 2,828 \sqrt{\chi(T-\theta)}$ mit den Parametern $\theta = 21$ K und $\mu_{cw} = 3,93$ BM, in befriedigender Übereinstimmung mit dem spin-only-Moment $\mu_0 = \sqrt{15}$ BM = 3,87 BM für Cr³⁺. Bei tieferen Temperaturen weicht die experimentelle Kurve nach oben ab, wie dies häufig im Vorordnungsbereich niederdimensionaler Antiferromagnete beobachtet wird.

Zur Ermittlung der antiferromagnetischen Austauschenergie haben wir den Kurvenverlauf im gesamten Bereich oberhalb 6 K mit den Modellen für Heisenberg-Wechselwirkung von Fisher [21, 22] und von Rushbrooke-Wood [23] zu erfassen versucht. Die bessere Anpassung mit dem Fisher-Modell ist in

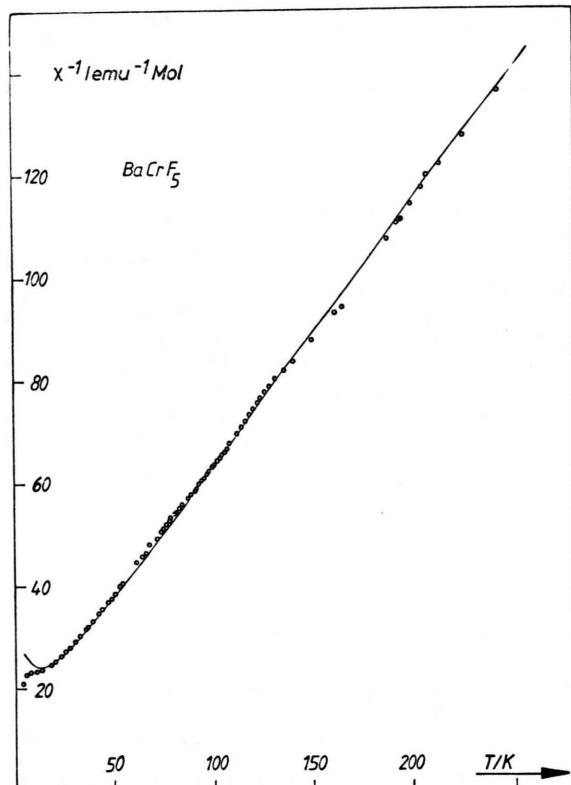


Abb. 4. Die reziproke Molsuszeptibilität von BaCrF₅-Pulverproben. Die Meßwerte sind als Kreise, die Anpassungskurve nach dem Fisher-Modell [21, 22] ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Abb. 4 mit eingezeichnet. Sie führt zu einer Austauschenergie von $J/k_B = -3,74 \pm 0,04$ K und einem g-Faktor von 2,02. Ähnliche Werte resultierten bei der Anpassung nach Rushbrooke-Wood ($J/k_B = -3,47$ K, $g = 2,01$). Der ESR-spektroskopisch an BaCrF₅ gemessene g-Wert beträgt 1,987. Die unterhalb etwa 15 K beobachtete Diskrepanz zwischen der Anpassungskurve und den experimentellen Werten führen wir auf den oben mit Spinverkantung erklärten ferromagnetischen Beitrag zurück, der durch die Modelle nicht erfaßt wird.

Diskussion

Wegen Isotypie mit der erst unlängst aufgeklärten BaGaF₅-Struktur [8] erübrigts sich eine detaillierte Erläuterung des Aufbaus der Chromverbindung BaCrF₅. Die Cr-F-Abstände in den verzerrten Oktaedern schwanken zwischen 187,3 und 194,9 pm und sind erwartungsgemäß bei den vier terminalen Liganden kürzer (Mittel: 188,2 pm), als bei den beiden verbrückenden Liganden (Mittel: 194,3 pm), die sich in *cis*-Stellung befinden (vgl. Abb. 1). Wie aus Tab. III ersichtlich, stimmt der Gesamtmittelwert Cr-F = 190,2 pm gut mit den Werten überein, die für die Kettenstrukturen von Rb₂CrF₅ [6] und CaCrF₅ [7] gefunden wurden. Auch die mittleren Cr-F-Abstände der andersartigen Kettenstrukturen von KCrF₄ [5] und CsCrF₄ [2], sowie der Schicht- und Inselstrukturen von NaCrF₄ [4] bzw. BaLiCrF₆ [24] und Cs₂NaCrF₆ [25] liegen in demselben, bemerkenswert schmalen Bereich zwischen 190 und 191 pm.

Unter den genannten Kettenstrukturen weist allerdings BaCrF₅ den kleinsten Anionenbrückenwinkel auf. Mit M-F-M = 137,4° wird erstaunlicherweise auch der Wert für das isostrukturelle BaGaF₅ noch um mehr als 3° unterschritten, obwohl wegen des kleineren Ga³⁺-Ionenradius (Ga-F = 188,3 pm) [8] eher der umgekehrte Effekt zu erwarten wäre.

Auf die starke Brückenwinkelung, die magnetische σ -Superaustauschwechselwirkungen erschwert, führen wir die geringe Austauschenergie zurück, sowie die tiefe Néel-Temperatur von $T_N = 3,4$ K, bei der unter schwacher Spinverkantung die antiferromagnetische Ordnung eintritt. Wie in Abb. 1 eingezeichnet, nehmen dann benachbarte Spins in den Ketten antiparallele Orientierungen längs der *c*-Richtung ein.

Vergleichbare Brückenwinkel wie in BaCrF₅ treten mit M-F-M ≈ 140° in den Pyrochloren CsM^{II}M^{III}F₆ vom RbNiCrF₆-Typ auf [26]. Dort liegt allerdings eine dreidimensionale Eckenverknüpfung der Oktaeder vor. Die aus Abb. 5 ersichtliche tiefere Lage der reduzierten magnetischen Momente μ_{eff}/μ_0 für den d³-Pyrochlor CsVCrF₆ [27] im Vergleich zu BaCrF₅, ist daher wohl den *vermehrten* antiferromagnetischen Wechselwirkungsmöglichkeiten im Pyrochlor zuzuschreiben. Ein durch günstigere Brückenwinkel in einer Richtung verbesselter Superaustausch ist dagegen die wahrscheinlichste Ursache dafür, daß die reduzierten

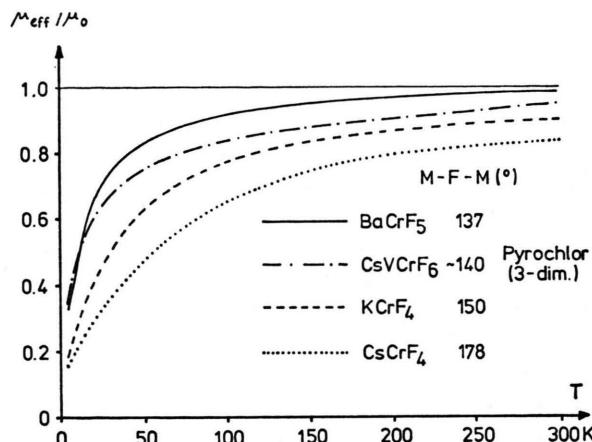


Abb. 5. Die reduzierten magnetischen Momente μ_{eff}/μ_0 ($\mu_0 = \sqrt{15} \text{ BM}$, spin only d^3) für BaCrF₅ im Vergleich zu CsVCrF₆ [27], KCrF₄ und CsCrF₄ [1].

Momente beim Übergang zu KCrF₄ und CsCrF₄ [1] noch weiter absinken (s. Abb. 5).

Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß in diesen Kettenverbindungen, deren in Abb. 5 angegebene *trans*-Brückenwinkel die Wechselwirkungen im

wesentlichen bestimmen dürften, auch noch *cis*-Brücken existieren. Über stärker gewinkelte *cis*-Verknüpfungen werden in den Strukturen von KCrF₄ (Cr-F-Cr = 144,6°) [5] und CsCrF₄ (149,3°) [2] nämlich drei parallele *trans*-Ketten zu einem Dreierstrang verbunden. Aber für die Erniedrigung des Magnetismus durch antiferromagnetische Superaustauschwechselwirkungen in den beiden genannten Verbindungen sollten diese Brücken nicht nur wegen ihrer stärkeren Winkelung, sondern auch wegen der magnetischen Frustration [28] in den durch sie gebildeten Cr₃-Dreiecken weniger ins Gewicht fallen.

Wir danken dem Hahn-Meitner-Institut Berlin für seine Unterstützung und die Ermöglichung der Neutronenbeugungsmessung. In Marburg gilt unser Dank Herrn Dr. Treutmann und Herrn Leßmann für die Züchtung von BaCrF₅-Einkristallen und Herrn Priv.-Doz. Dr. Friebel für eine ESR-Messung. Besonders danken wir Herrn Dr. Massa für seine Mitwirkung bei der Röntgenstrukturverfeinerung. Die Förderung unserer Untersuchungen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie wird dankbar anerkannt.

- [1] G. Knoke und D. Babel, Z. Naturforsch. **30b**, 454 (1975).
- [2] D. Babel und G. Knoke, Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 151 (1978).
- [3] G. Knoke, D. Babel und Th. Hinrichsen, Z. Naturforsch. **34b**, 934 (1979).
- [4] G. Knoke, W. Verscharen und D. Babel, J. Chem. Res. (S) 213, (M) 2579 (1979).
- [5] J. C. Dewan und A. J. Edwards, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **15**, 533 (1977), sowie ergänzende persönliche Mitteilung von A. J. Edwards 1979.
- [6] C. Jacoboni, R. de Pape, M. Poulaïn, J. Y. Le Marouille und D. Grandjean, Acta Crystallogr. **B 30**, 2688 (1974).
- [7] K. K. Wu und I. D. Brown, Mater. Res. Bull. **8**, 593 (1973), nach Daten von D. Dumora, R. von der Mühl und J. Ravez, ibid. **6**, 561 (1971).
- [8] R. Domesle und R. Hoppe, Rev. Chim. Miner. **15**, 439 (1978).
- [9] R. Hoppe, persönliche Mitteilung 1981.
- [10] B. J. Sturm, Inorg. Chem. **1**, 665 (1962).
- [11] K. Krogmann, GIVER, Programm zur Gitterkonstanten-Verfeinerung, Karlsruhe 1967.
- [12] U. Müller, W. Massa und R. Schmidt, STRUX, Programmsystem zur Aufbereitung von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELLX-76, Program for crystal structure determination, Cambridge 1976.
- [14] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
- [15] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [16] R. E. Watson und A. J. Freeman, Acta Crystallogr. **14**, 27 (1961).
- [17] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **18**, 502 (1965).
- [18] P. G. de Gennes, in G. T. Rado und H. Suhl (eds.): Magnetism, Vol. III, p. 115ff., Academic Press, New York und London 1963.
- [19] R. Carlin und A. van Duyneveldt, Magnetic properties of transition metal compounds, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1977.
- [20] E. F. Bertaut, in G. T. Rado und H. Suhl (eds.): Magnetism, Vol. III, p. 150ff., Academic Press, New York und London 1963.
- [21] M. E. Fisher, Am. J. Phys. **32**, 343 (1964).
- [22] T. Smith und S. A. Friedberg, Phys. Rev. **176**, 660 (1968).
- [23] G. S. Rushbrooke und P. J. Wood, Mol. Phys. **1**, 257 (1958).
- [24] D. Babel, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 23 (1974).
- [25] D. Babel und R. Haegele, J. Solid State Chem. **18**, 39 (1976).
- [26] D. Babel, Z. Anorg. Allg. Chem. **387**, 161 (1972).
- [27] A. Hartung und D. Babel, J. Fluorine Chem., im Druck.
- [28] G. Toulouse, Commun. Phys. **2**, 115 (1977).